

## Ru-Fe ナノ合金アンモニア合成触媒の作製と触媒特性

(九州大学院・理<sup>1</sup>, 九大 I2CNER<sup>2</sup>, 理研放射光科学総合研究セ<sup>3</sup>)

○東崎 康太<sup>1</sup>, 貞清 正彰<sup>1,2</sup>, 加藤 健一<sup>3</sup>, 山内 美穂<sup>1,2</sup>

### Preparations of Ru-Fe nanoalloy catalysts and their catalytic properties for ammonia synthesis

(Fac. Sci., Kyushu Univ.<sup>1</sup>; WPI-I2CNER, Kyushu Univ.<sup>2</sup>; RIKEN SPrin-8 Center<sup>3</sup>)

○Kouta Touzaki<sup>1</sup>, Masaaki Sadakiyo<sup>2</sup>, Kenichi Kato<sup>3</sup>, Miho Yamauchi<sup>1,2</sup>

【序論】アンモニアは、肥料の原料のみならず、CO<sub>2</sub>を排出しないクリーンなエネルギー媒体としても注目されている。現在、アンモニアはFe触媒を用いるハーバー・ボッシュ法により、工業的に生産されている。ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア製造では、高温・高圧条件が必要であるため、世界の消費エネルギーの約1%程度がアンモニア製造に由来するとされている。環境保全の観点からは、エネルギー消費の少ない条件での製造法の開発が求められる。また、ハーバー・ボッシュ法で用いられるFe触媒は、最適化された条件では高活性であるが、生成したNH<sub>3</sub>に被毒されやすいという問題がある。他方、近年、低温・低圧条件でも活性を示すRu触媒が注目を集めている。しかしながら、Ru触媒にはH<sub>2</sub>に被毒され易いという弱点がある。本研究では、FeとRuの欠点を克服するため、両元素を固溶させたRu-Fe合金触媒を作製し、新たなアンモニア合成触媒を創製することを目的とする。

【実験】Ru-Feナノ合金粒子は含浸法により、RuとFeの割合を変えて合成した(Ru<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub>, x=100,90,80,70,60,50,40,30,20,10,5,0)。まず、金属源であるRuおよびFeの錯体の溶液にMgO担体を加え、アルゴン雰囲気下において室温で撹拌した。次に、前駆体を真空下、450℃で加熱することにより配位子および溶媒を除去して前駆体を作製した。さらに、5% H<sub>2</sub>/Ar気流下において前駆体の還元処理を行うことによりMgO担持Ru-Feナノ合金触媒

(Ru<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub>/MgO)を作製した。Bruker社製のD2 PHASERを用いて得られた試料の粉末X線回折(XRPD)測定を行った。JEOL社製のJEM-ARM 200Fを用いた走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察および付属のJEOL社製STEM-EDSを用いた元素分析により、試料の構造・粒径等を評価した。また、MicrotracBEL社製の流通式アンモニア反応装置(BEL-REA)を用いて、アンモニア合成触媒活性評価を行った。反応条件は400℃, 1, 5, 10気圧,

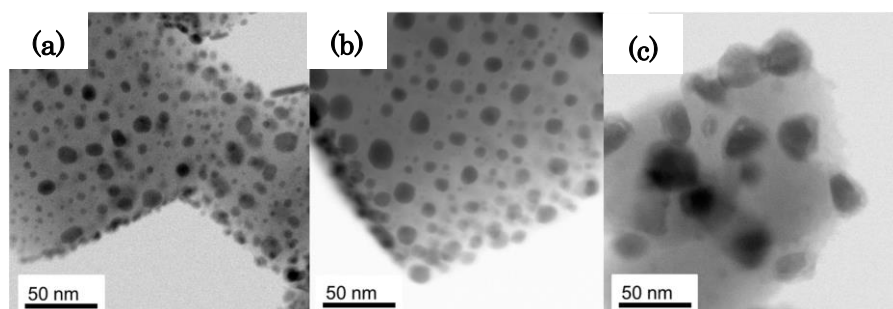


図1 (a)Ru/MgO, (b)Ru<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/MgO, (c)Fe/MgOのSTEM像.

H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 3, 60 ccm とした。また、MicrotracBEL 社製の BELCAT-A-SP を用いて CO 化学吸着測定を行い触媒活性点を評価した。さらに、触媒表面の電子状態を明らかにするため、ULVAC-PHI 社製の Versa Probe PHI-5000 を使って X 線光電子分光測定(XPS)を行った。

【結果と考察】 図 1 に、Ru/MgO, Ru<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/MgO, Fe/MgO の STEM 像を示す。STEM 観察により、いずれの組成においても、ナノ粒子が MgO 担体上によく分散して存在していることが確認された。また、Fe 原子の割合が増えるにつれて粒径が大きくなる傾向があることがわかった。さ

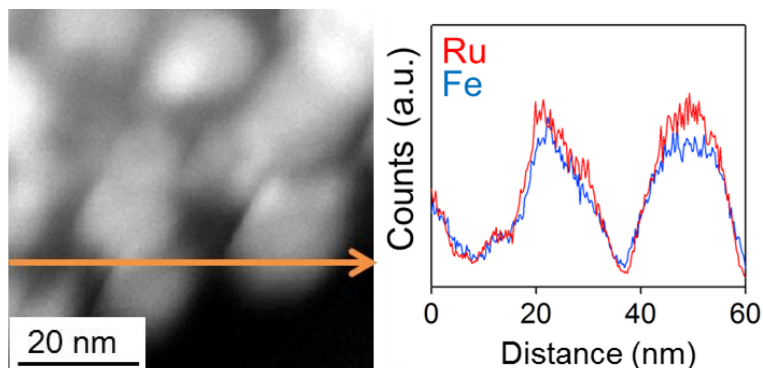


図 2 Ru<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/MgO の線上での元素分布。

さらに、STEM-EDX を使った線分析では、組成比が Ru:Fe = 50:50 とわかり、Ru および Fe 原子が同一粒子内に均一に分布して存在し、固溶体型合金を形成していることが明らかとなった (図 2)。

次に、Ru-Fe ナノ合金触媒のアンモニア合成触媒活性試験 (1-10 気圧) の結果を図 3 に示す。1 気圧においては、Ru/MgO が最も高い活性を示した。他方、5 および 10 気圧においては、Ru-Fe ナノ合金が Ru 触媒より高い活性を示すことがわかった (図 3)。Fe/MgO はどの条件でも活性を示さなかった。Ru 原子あたりの触媒回転頻度を見積もると (図 4)、合金触媒は、単純な Ru 触媒より高い回転頻度を示すことがわかった。これは、Fe との合金化により活性点あたりの触媒活性が向上することを示唆するものである (図 4)。当日は、XPS スペクトルの結果と合わせて、触媒活性向上の原因についても議論を行う。

【参考文献】 (1) M. Kitano et al., Nature. Chem. 2012, 4, 934-940.

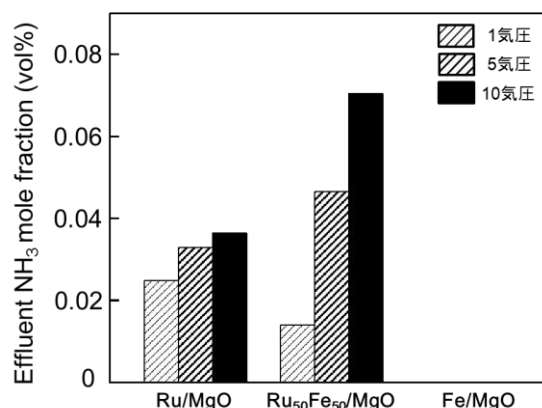


図 3 Ru/MgO, Ru<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/MgO, Fe/MgO 上でのアンモニア生成量。

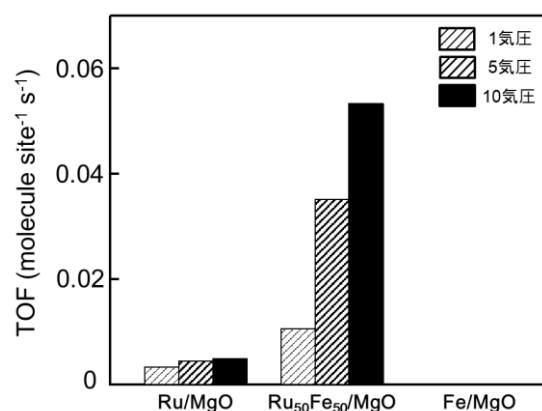


図 4 Ru/MgO, Ru<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>/MgO, Fe/MgO 上でのアンモニア合成触媒回転頻度。